

Исследование взаимосвязи между элементарным составом винограда и почвой региона его произрастания

В.О. Титаренко¹, А.А. Каунова¹, З.А. Темердашев^{1*}, В.Г. Попандопуло²

¹Кубанский государственный университет, Российская Федерация,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

²ОАО АПФ «Фанагория», Российская Федерация, 353540, Краснодарский край,
Темрюкский р-н, п. Сенной, ул. Мира, 49

*Адрес для переписки: Темердашев Зауаль Ахлоович, E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 1 апреля 2016 г., после исправлений – 19 апреля 2016 г.

Исследовано влияние сорта и почвы региона возделывания на элементный состав собранного винограда, рассмотрена их взаимосвязь. На основе многоэлементного анализа образцов винограда технических сортов Каберне Совиньон, Рислинг, Мерло и Мускат Оттонель, собранных с полей винодельческих предприятий Краснодарского края, а также почв, используемых для их возделывания, изучен возможный переход подвижных форм металлов из почв в виноград. Обсуждены методические особенности, связанные с определением элементов в анализируемых образцах методом ИСП-АЭС. К полученным данным применен дискриминантный анализ, позволивший с вероятностью 97 и 94 % разделить различные изучаемые участки виноградарства и сорта винограда, соответственно. Для изучения корреляции между различными данными на многомерном уровне применен канонический анализ, показавший наличие значимой корреляции ($R = 0.95$; $p < 0.001$) между многоэлементными составами системы «почва – виноград». Выявлена взаимосвязь между элементарным составом почв и винограда, которая может быть использована для установления региональной принадлежности продукции, полученной из конкретного сорта винограда.

Ключевые слова: виноград и почвы, региональная принадлежность, дискриминантный и канонический анализ.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 2, pp. 138-146

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.2.004

Investigation of the correlation between the elemental content of grapes and the soil of the region of its growth

V.O. Titarenko¹, A.A. Kaunova¹, Z.A. Temerdashev^{1*}, V.G. Popandopulo²

¹Kuban State University, ul. Stavropol'skaia., 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

²JSC APF "Fanagoria", ul. Mira St, 49, Sennoi, Temriuk Rayon, Krasnodar Krai, 353540, Russian Federation

*Corresponding author: Zaul' A. Temerdashev, E-mail: temza@kubsu.ru

Submitted 01 April 2016, received in revised form 19 April 2016

The influence of the grape variety and the viticultural area soils on the element content of gathered grapes was investigated, and their correlation was examined. The possible transition of metal mobile forms from the soils to the grapes was investigated based on the multi element analysis of the commercial grape samples including Cabernet Sauvignon, Riesling, Merlot and Muscat Ottonel, which were gathered from the grape fields of Krasnodar Region wineries, and soils of their cultivation. The methodical features, related to the determination of elements in the analyzed samples by ICP-AES, were discussed. The discriminant analysis was applied to the gathered data which allowed separating different viticultural areas and grape varieties with probabilities of 97 % and 94 % respectively. The canonical analysis was applied for the investigation of the correlation between the various levels in the multidimensional data. It showed the existence of the significant correlation ($R = 0.95$; $p < 0.001$) between multi element contents of soil-grape systems. The relationship between the elemental contents of soil and grapes was defined, and it could be used for the determination of the production region origin for the specific grape variety.

Keywords: grapes and soil, regional origin, discriminant and canonical analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Качество вин в России регламентируется национальными стандартами [1, 2], определяющими содержания в них единичных, в некоторых случаях – обобщенных показателей, но они направлены в основном на контроль безопасности и позволяют установить соответствие продукции своей товарной группе и не в полной мере дают представления о ее подлинности. В последнее время проблема подлинности вин вызывает все больший интерес у потребителей алкогольных напитков, особенно вин с контролируемой сортовой и региональной принадлежностью. Система производства винодельческой продукции с защищенным географическим указанием основывается на тесной связи географического местонахождения виноградника (почва, климат, рельеф), сортового состава и особенностей виноделия. Основные площади виноградников России расположены в Краснодарском крае и находятся в 5 географических зонах высококачественного виноделия. Для разработки надежных подходов к идентификации кубанских вин необходимо получить данные о составе сортов возделываемого винограда и почв с мест их произрастания. Контроль подлинности вин по географическому признаку включает определение таких физико-химических показателей, как содержание органических кислот, фенольных соединений, альдегидов, аминов, различных изотопов (водорода, углерода, кислорода, стронция, свинца), а также макро- и микроэлементов [3]. Подход к идентификации на основании минерального состава основан на получении большого массива данных по элементному составу вин, винограда и почв, соответствующих области произрастания ягоды, и установлении взаимосвязи между ними. Авторами [4] установлена значимая корреляция между многоэлементным составом вин и соответствующим виноградным соком, а также вином и почвой. В работах других исследователей в качестве наиболее значимых переменных для установления связи между почвой и вином указаны K и Mg [5] или только Mg [6, 7].

Цель настоящей работы – изучение особенностей многоэлементного определения металлов в образцах винограда методом ИСП-АЭС и установление влияния сорта и региона произрастания на элементный состав собранной ягоды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов анализа рассматривались образцы винограда технических сортов Каберне Совиньон, Рислинг, Мерло и Мускат Оттонель, а также почвы, используемые для их возделывания. В исследуемых пробах определяли содержание 20 элементов (Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Pb). Образцы почв и винограда были собраны с полей двух винодельческих предприятий Краснодарского края – ЗАО Агрофир-

ма «Кавказ» (Анапский район) и ОАО АПФ «Фанатория» (Темрюкский район). Общая площадь исследуемых полей составила 120 га, используемых для выращивания винограда.

Оборудование и реактивы

Растворы металлов с известными концентрациями, используемые для градуировки спектрометра, готовили посредством разбавления стандартных образцов: ГСО 7780-2000 (Li), ГСО 8062-94 (Na), ГСО 7767-2000 (Mg), ГСО 7854-2000 (Al), ГСО (K), ГСО 7772-2000 (Ca), ГСО 7205-95 (Ti), ГСО 7774-2000 (V), ГСО (Cr), ГСО 8056-94 (Mn), ГСО 8032-94 (Fe), ГСО 7784-2000 (Co), ГСО 7785-2000 (Ni), ГСО 7836-2000 (Cu), ГСО 8053-94 (Zn), ГСО 7035-93 (Rb), ГСО 7783-2000 (Sr), ГСО 7874-2000 (Cd), ГСО 7760-2000 (Ba), ГСО 7778-2000 (Pb). Все используемые в работе реактивы, включая минеральные кислоты, органические реагенты, имели квалификацию не ниже «х. ч.».

Содержание металлов в полученных минерализатах и экстрактах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) с использованием спектрометра iCAP-6000 (Thermo Scientific). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Statistica 10.0.

Отбор и подготовка проб

Отбор проб почв осуществляли в период созревания ягод способом конверта с глубины 40 см. Выбор глубины отбора обусловлен тем, что слои почвы глубиной от 30 до 60 см составляют основную поглощающую зону растения [8] и в меньшей степени подвержены техногенным воздействиям. Количество образцов почвы для различных сортов было пропорционально площади соответствующего участка, а пробы винограда собирали в местах отбора почв. Общее число проб почв и винограда составило 160 образцов. Для корректной верификации результатов исследований проб мы придерживались требований РД [9]. Для этого пробы почв предварительно были высушены до постоянной массы на открытом воздухе, гомогенизированы и просеяны через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. К навеске воздушно-сухой пробы почвы (массой 5.00 г) приливали ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH = 4.8 (массовое соотношение почва : раствор = 1:10) и выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре для извлечения подвижных форм элементов, после чего суспензию фильтровали через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³ и буферным раствором доводили объем раствора до метки.

Результаты и обсуждение

В процессе своей жизнедеятельности (дыхания и других процессов) корни растений выделяют углекислоту, аминокислоты, фенольные соединения, полисахариды, белки и некоторые органиче-

ские кислоты (лимонную, яблочную, щавелевую и др.) [10]. Значение pH в прикорневой зоне растений, согласно данным [11], составляет порядка 5-6 ед. с вероятным отклонением в 1 ед. в зависимости от потребности растений в питательных элементах. Для изучения возможности поступления металлов из почв в виноград проводился выбор реагентов, извлекающих из почв долю элементов (подвижные их формы), доступных для растений. В качестве экстрагентов используют буферные растворы (ацетатно-аммонийный буфер), разбавленные растворы кислот (HCl , HNO_3), органические реагенты (ЭДТА, ДТПА – диэтилтриаминапентауксусная кислота), растворы солей (CaCl_2 , NaNO_3 , KCl) или их смеси [12-14]. По отношению к металлам они значительно различаются по своей экстрагирующей способности. В предыдущем нашем исследовании, посвященном оценке возможности идентификации по региональной принадлежности некоторых натуральных вин, произведенных на территории Краснодарского края, на основе макро-, микроэлементного состава вин и почв с мест произрастания винограда нами для извлечения металлов использовалась HNO_3 [15]. Но, по мнению Ильина В.Б. [16], при использовании 1 н раствора HCl извлекается тяжелых металлов в несколько раз больше, чем ацетатно-аммонийным буфером, что может быть связано с тем, что растворы сильных кислот (1 н HCl и 1 н HNO_3), помимо непосредственно усвояемой растениями формы, за счет большей химической активности извлекают тяжелые металлы еще и из «ближнего резерва». С учетом литературных и полученных нами экспериментальных данных при извлечении доступных для усвоения растениями форм металлов нами использовался ацетатно-аммонийный буфер с pH = 4,8.

С целью выбора оптимального способа подготовки проб ягод винограда к анализу методом ИСП-АЭС были изучены следующие способы пробоподготовки: сухая минерализация [17], кислотная минерализация (окислитель – смесь азотной и хлорной кислот) [18] и автоклавная СВЧ-кислотная минерализация с использованием системы Ethos 1 (Milestone) и окислительной смеси, состоящей из пероксида водорода и азотной кислоты (1 : 5).

Данные, полученные при реализации различных способов подготовки проб винограда к анализу, удовлетворительно согласуются между собой. Отмечено лишь занижение результатов при использовании способа кислотной минерализации, связанное с неполным разрушением органической матрицы пробы в данных условиях. Подготовка проб винограда по способу сухой минерализации (по ГОСТ 26929-94) заключалась в полном разложении органических веществ пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме. Она является наиболее трудоемкой, длительной (70 часов) и сопряжена с потерями легколетучих элементов, с другой стороны, использование этого способа обеспечивает минимальные пределы определения большинства эле-

ментов благодаря низким фоновым аналитическим сигналам и относительно большой массе образца. Применение способа СВЧ-кислотной минерализации позволило существенно сократить длительность анализа (3 часа) и достигнуть высокой воспроизводимости получаемых результатов, что делает этот метод наиболее привлекательным в условиях проведения серийных анализов при определении микро- и макроэлементов в винограде, поэтому именно этот способ был использован в процессе проведения данного исследования.

При проведении оптимизации подготовки проб почв и их анализе методом ИСП-АЭС были использованы данные, полученные нами при анализе почв и образцов вин [15]. Были также изучены аналитические возможности метода ИСП-АЭС применительно к определению металлов в почвенных вытяжках и минерализатах ягод винограда, исследованы операционные параметры получения аналитических сигналов элементов. При увеличении скорости потока аргона, несущего аэрозоль, наблюдалось резкое увеличение сигналов до достижения максимума при 0.4-0.6 л/мин, причем его положение не зависело от матрицы пробы. Наибольшие значения интенсивностей линий элементов получены при использовании для образования плазмы потока аргона со скоростью 0.4 л/мин. Расход охлаждающего потока аргона не вызывал значимого изменения сигналов элементов. Зависимость интенсивности спектральных линий от мощности генератора носила возрастающий характер для большинства металлов. Варьирование данного параметра для легкоионизируемых щелочных и щелочноземельных металлов не привело к значимым изменениям их аналитических сигналов. Оптимальное соотношение между процессами атомизации и ионизации для измерения аналитических сигналов элементов достигалось при значении мощности генератора в 1150-1200 Вт.

Для определения большинства элементов в качестве «базовых» использовали их наиболее чувствительные линии. Для ряда элементов (Cr, Cd, Sr, Al, V), ввиду спектральных наложений, выбраны альтернативные, а для макрокомпонентов (Ca, Mg) – линии с меньшей чувствительностью.

При проведении градуировки и определении аналитов в пробе учитывали факт возможного влияния компонентов, присутствующих в плазме в значительном количестве, на интенсивность спектральных линий определяемых элементов из-за изменения условий возбуждения спектров эмиссии.

С учетом полученных нами данных по элементному составу образцов почв и винограда, определяемые элементы были поделены на микро-, макро- и минорные компоненты. Значимых влияний со стороны минорных элементов на интенсивности сигналов определяемых микроэлементов не было обнаружено. На примере анализа модельных растворов почв было установлено, что присутствие

макроэлементов, за исключением Са и К, не оказывает влияние на величину аналитического сигнала. Содержание в образцах Са до 100 мг/дм³ не привело к значимому изменению сигналов элементов. Большие концентрации кальция смещают равновесие ионизации в плазме, что проявляется в уменьшении на 15-40 % интенсивностей ионных линий элементов и увеличении на 15-30 % атомных линий натрия, калия, рубидия и лития. При исследовании элементных влияний в случае анализа винограда было выявлено, что присутствие Na и Mg (до 5 мг/дм³), Са и К (до 10 мг/дм³) не приводит к изменению аналитических сигналов остальных элементов. Отмечается увеличение интенсивностей линий Ва, Na и Li на 15-20 % в присутствии

50 мг/дм³ Са. Присутствие К в количестве, большем или равном 100 мг/дм³, приводит к увеличению на 30 % сигналов атомных линий натрия, рубидия и лития и незначительному уменьшению ионных линий бария, алюминия и марганца (менее 10 %). При исследовании воздействия фонового раствора на аналитический сигнал определяемых элементов в случае анализа растворов минерализатов винограда не отмечено влияния матрицы, а в случае почв отмечается подавление сигналов ряда элементов в модельных растворах, содержащих более 50 % ацетатно-аммонийного буферного раствора. Для нивелирования матричных неспектральных влияний нами предложено при определении подвижных форм элементов в почвах проводить градуировку

Таблица 1

Результаты определения подвижных форм элементов в вытяжках почв, на которых возделывались различные сорта винограда

Table 1

The results of determination of element mobile forms in soil extracts, which were used to cultivate different varieties of grapes

Определяемый элемент		Содержание элемента в навеске воздушно-сухой почвы, мг/кг				
		ОАО АПФ «Фанагория»		ЗАО АФ «Кавказ»		
		Каберне Совиньон	Рислинг	Мускат	Каберне Совиньон	Мерло
Na	Минимум	13	17	111	93	105
	Максимум	25	27	210	162	202
	Медиана	20	21	151	122	141
Mg	Минимум	330	406	215	188	267
	Максимум	531	542	383	318	298
	Медиана	442	461	259	242	281
Al	Минимум	40	38	17	29	28
	Максимум	54	64	53	58	62
	Медиана	46	47	35	42	42
K	Минимум	72	57	228	223	203
	Максимум	100	88	401	428	486
	Медиана	84	72	322	315	322
Ca	Минимум	$2.3 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$	$127 \cdot 10^3$	$93 \cdot 10^3$	$126 \cdot 10^3$
	Максимум	$3.8 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^3$	$216 \cdot 10^3$	$157 \cdot 10^3$	$202 \cdot 10^3$
	Медиана	$3.0 \cdot 10^3$	$3.5 \cdot 10^3$	$164 \cdot 10^3$	$116 \cdot 10^3$	$150 \cdot 10^3$
Mn	Минимум	50	49	147	155	168
	Максимум	76	67	195	198	234
	Медиана	66	62	168	175	188
Cu	Минимум	0.47	0.21	2.9	2.7	4.2
	Максимум	4.4	0.47	19	13	12
	Медиана	1.4	0.33	7.8	6.1	5.9
Zn	Минимум	0.91	0.11	0.90	1.1	0.95
	Максимум	1.3	0.35	2.3	2.0	1.9
	Медиана	1.1	0.23	1.5	1.5	1.4
Rb	Минимум	0.30	0.45	0.32	0.50	0.36
	Максимум	0.92	1.3	0.41	0.62	0.51
	Медиана	0.58	0.75	0.39	0.51	0.45
Sr	Минимум	7.6	11	322	325	396
	Максимум	14	17	403	450	547
	Медиана	10	13	373	366	456
Ba	Минимум	43	44	39	42	35
	Максимум	52	51	84	88	61
	Медиана	48	49	48	60	47

Таблица 2

Результаты определения элементов в ягодах винограда

Table 2

The results of determination of elements in grapes

Определяемый элемент		Содержание элемента, мг/кг				
		ОАО АПФ «Фанагория»		ЗАО АФ «Кавказ»		
		Каберне Совиньон	Рислинг	Мускат	Каберне Совиньон	Мерло
Na	Минимум	6.6	5.3	3.9	1.7	1.4
	Максимум	19	13	16	33	37
	Медиана	11	6.6	6.9	7.1	7.1
Mg	Минимум	91	167	90	107	165
	Максимум	119	240	232	216	313
	Медиана	104	178	102	137	209
Al	Минимум	0.78	1.0	1.1	0.87	1.7
	Максимум	3.5	3.6	1.9	9.0	6.5
	Медиана	2.0	1.8	1.4	1.8	2.8
K	Минимум	1009	847	2344	1541	2065
	Максимум	1680	1541	3234	3494	3795
	Медиана	1369	1115	3019	2258	2790
Ca	Минимум	239	207	218	174	199
	Максимум	419	329	351	580	846
	Медиана	323	267	253	265	374
Mn	Минимум	1.1	0.86	0.66	0.75	1.0
	Максимум	2.3	1.5	1.5	2.3	2.7
	Медиана	1.4	1.0	1.3	1.3	1.9
Cu	Минимум	1.1	0.71	0.79	0.79	0.92
	Максимум	1.8	1.5	1.2	2.0	3.2
	Медиана	1.5	1.2	0.93	1.2	1.8
Zn	Минимум	0.49	0.54	0.32	0.28	0.76
	Максимум	1.6	1.0	1.9	1.2	1.5
	Медиана	0.79	0.73	0.49	0.57	0.88
Rb	Минимум	2.3	2.4	0.82	1.0	1.6
	Максимум	4.9	4.9	2.1	3.7	3.0
	Медиана	3.4	3.3	1.2	1.6	2.0
Sr	Минимум	1.4	1.3	1.1	0.98	1.7
	Максимум	3.0	2.3	2.7	2.6	5.0
	Медиана	2.0	1.6	1.3	1.6	2.1
Ba	Минимум	0.11	0.15	0.12	0.10	0.10
	Максимум	0.25	0.24	0.29	0.26	0.19
	Медиана	0.18	0.18	0.18	0.15	0.13

спектрометра с использованием стандартных растворов элементов, содержащих 500 мг/дм³ кальция и ацетатно-аммонийный раствор в качестве фона, а при анализе минерализатов винограда – стандартных растворов элементов с добавкой К и Са с концентрациями 100 и 50 мг/дм³, соответственно. Результаты определения элементов (в виде медианы, максимального и минимального значения) при оптимизированных условиях в экстрактах почв и минерализатах винограда для ряда элементов представлены в табл. 1 и 2, соответственно.

Правильность результатов подтверждали путем определения элементов в стандартном образце состава почв дерново-подзолистой средне-суглинистой (САДПП-10/5 ОСО №19002) (табл. 3) и методом «введено-найденно» при определении элементов в минерализатах ягод винограда (табл. 4).

Таблица 3

Результаты определения подвижных форм элементов в стандартном образце почвы САДПП-10/5 ОСО № 19002

Table 3

The results of determination of element mobile forms in the standard soil sample «САДПП-10/5 ОСО № 19002»

Элемент	Содержание, мг/кг	
	Аттестованное значение	Найденное значение ($n = 3, P = 0.95$)
Cu	0.27 ± 0.04	0.27 ± 0.06
Zn	1.01 ± 0.11	0.95 ± 0.16
Cd	0.056 ± 0.008	0.067 ± 0.011
Pb	0.81 ± 0.10	1.0 ± 0.2

Таблица 4

Результаты определения элементов в минерализатах ягод винограда методом «введено-найдено» ($P = 0.95$; $n = 5$) на примере винограда сорта Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»)

Table 4

The results of determination of elements in grape extracts using the «added-found» method ($P = 0.95$; $n = 5$) by example of Cabernet Sauvignon grapes (JSC APF «Fanagoria»)

Элемент	Содержание, мкг/л				
	Проба	Проба + добавка	Введено	Найдено	$\Delta_{\text{отн}}, \%$
Al	194 ± 41	460 ± 97	250	266	6.4
Ba	22 ± 4	43 ± 7	20	21	10
Li	3.5 ± 0.4	9.1 ± 1.1	5.0	5.6	12
Mn	142 ± 16	328 ± 36	200	186	7.0
Na	3905 ± 391	7816 ± 782	4000	3911	4.6
Ni	4.9 ± 1.7	9.6 ± 3.4	5.0	4.7	6.0
Rb	674 ± 128	1133 ± 215	500	459	8.2
Zn	68 ± 7	124 ± 14	50	56	12

Для визуальной оценки разности или схожести элементного состава почв использовали диаграммы размаха. Медианы содержаний калия, стронция, магния, марганца в почвах в пределах подзоны находятся примерно на одном уровне, однако значительная разница в концентрациях элементов наблюдается между двумя подзонами (рис. 1). В исследуемых пробах концентрация Са значительно преобладает над содержанием остальных элементов, причем его концентрация заметно выше на полях виноградников АФ «Кавказ», что может быть связано с сильным влиянием материнских пород. Концентрация цинка заметно ниже для поля, используемого под возделывание винограда сорта Рислинг, по сравнению с другими участками. Содержание только некоторых элементов практически одинаково для исследуемых территорий. Такие сильные различия в концентрациях элементов, вероятно, обусловлены разными типами почв, характер-

ными для этих участков: перегнойно-карбонатным, сформированным на известковых породах в Анапском районе и карбонатным черноземом в Темрюкском районе [19].

Медианы содержаний макроэлементов в ягодах винограда уменьшаются в следующем порядке $K > Ca > Mg$, при значительном различии между содержанием К в ягодах двух регионов, с самой низкой концентрацией этого элемента в винограде сорта Рислинг. Было обнаружено, что содержание магния выше в ягодах сортов Мерло и Рислинг. Значимой разницы в содержаниях кальция в образцах винограда, выращенных в Темрюкском и Анапском районах, не наблюдается. Содержания некоторых минорных элементов (например, Ва и Си) в рассматриваемых пробах также отличаются, самое низкое значение Ва и самое высокое значение Си содержится в винограде сорта Мерло, Анапский район.

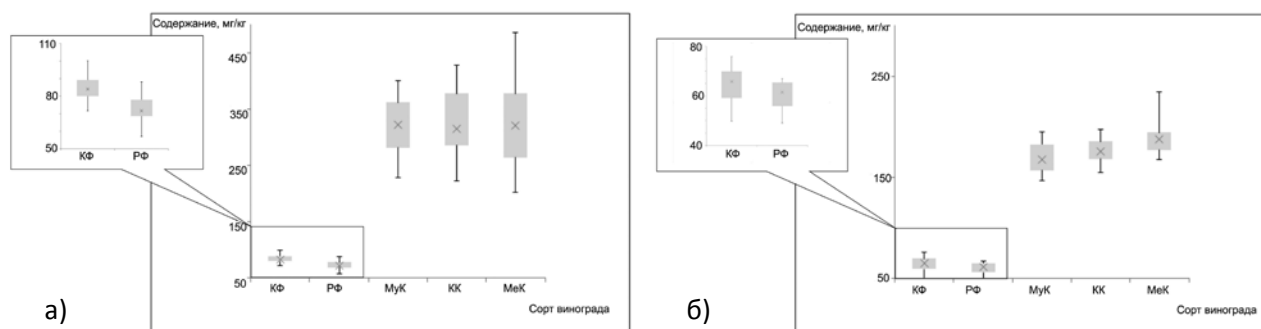


Рис. 1. Диаграммы размаха содержаний элементов на примере калия (а) и марганца (б) в почвах, используемых под возделывание разных сортов винограда, где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), MyK – Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), KK – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), MeK – (ЗАО АФ «Кавказ»)

Fig. 1. The diagrams of the range of element contents using potassium(a) and manganese (b) examples in soils used for the cultivation of different grape varieties: КФ – Cabernet Sauvignon (JSC APF «Fanagoria»), РФ – Riesling (JSC APF «Fanagoria») MyK – Muscat (CJSC AF «Kavkaz»), KK – Cabernet Sauvignon (CJSC AF «Kavkaz»), MeK – (CJSC AF «Kavkaz»)

Данные многоэлементного анализа испытуемых образцов обрабатывались для изучения перехода подвижных форм металлов из почв региона возделывания в виноград и установления элементов-маркеров для идентификации сорта ягоды.

К полученным данным был применен пошаговый дискриминантный метод анализа, в котором все исследуемые элементы выступали в качестве химических дескрипторов, а сорт возделываемого винограда – зависимой категориальной переменной. Применение этого метода позволило с вероятностью в 97 % разделить различные изучаемые участки виноградарства. Выявлено 6 значимых переменных для дифференцирования по региональной принадлежности, так как величины F -критерия для Ba, K, Sr, Zn, Ca и Mg максимальны, а их уровень значимости не превышает 5 %. Получены следующие функции классификации для почв, используемых для выращивания различных сортов винограда:

$$Y_{\text{КФ}} = -65 + 0.43C_{\text{Ba}} - 0.029C_{\text{K}} + 0.039C_{\text{Sr}} + 12C_{\text{Zn}} - 0.00027C_{\text{Ca}} + 0.23C_{\text{Mg}},$$

$$Y_{\text{РФ}} = -72 + 0.50C_{\text{Ba}} - 0.036C_{\text{K}} + 0.038C_{\text{Sr}} - 5.1C_{\text{Zn}} - 0.00023C_{\text{Ca}} + 0.26C_{\text{Mg}},$$

$$Y_{\text{Мук}} = -153 + 0.23C_{\text{Ba}} + 0.15C_{\text{K}} + 0.24C_{\text{Sr}} + 14C_{\text{Zn}} + 0.00072C_{\text{Ca}} + 0.040C_{\text{Mg}},$$

$$Y_{\text{КК}} = -129 + 0.78C_{\text{Ba}} + 0.084C_{\text{K}} + 0.32C_{\text{Sr}} + 16C_{\text{Zn}} + 0.00030C_{\text{Ca}} + 0.015C_{\text{Mg}},$$

$$Y_{\text{Мек}} = -173 + 0.32C_{\text{Ba}} + 0.13C_{\text{K}} + 0.36C_{\text{Sr}} + 12C_{\text{Zn}} + 0.00054C_{\text{Ca}} + 0.050C_{\text{Mg}},$$

где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), Мук – Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), КК – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), Мек – (ЗАО АФ «Кавказ»), C – содержание подвижной формы металла в образце почвы (мг/дм³).

Дискриминантный анализ с вероятностью в 94 % позволил разделить различные сорта винограда и показал, что значимыми факторами дискриминантной функции являются содержания Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb и Sr.

Были получены следующие функции классификации:

$$Y_{\text{КФ}} = -31 + 58C_{\text{Ba}} + 5.7C_{\text{Cu}} - 0.0055C_{\text{K}} - 0.10C_{\text{Mg}} + 9.5C_{\text{Mn}} + 10C_{\text{Rb}} + 5.3C_{\text{Sr}},$$

$$Y_{\text{РФ}} = -35 + 105C_{\text{Ba}} - 1.3C_{\text{Cu}} - 0.0038C_{\text{K}} + 0.20C_{\text{Mg}} - 1.2C_{\text{Mn}} + 7.7C_{\text{Rb}} - 5.9C_{\text{Sr}},$$

$$Y_{\text{Мук}} = -45 + 36C_{\text{Ba}} - 17C_{\text{Cu}} + 0.031C_{\text{K}} + 0.13C_{\text{Mg}} - 6.0C_{\text{Mn}} - 2.6C_{\text{Rb}} - 0.18C_{\text{Sr}},$$

$$Y_{\text{КК}} = -28 + 8.1C_{\text{Ba}} - 6.5C_{\text{Cu}} + 0.016C_{\text{K}} + 0.14C_{\text{Mg}} + 1.3C_{\text{Mn}} - 0.48C_{\text{Rb}} - 0.81C_{\text{Sr}},$$

$$Y_{\text{Мек}} = -48 - 75C_{\text{Ba}} - 2.6C_{\text{Cu}} + 0.020C_{\text{K}} + 0.19C_{\text{Mg}} - 1.7C_{\text{Mn}} + 2.7C_{\text{Rb}} + 5.0C_{\text{Sr}},$$

где КФ – Каберне Совиньон (ОАО АПФ «Фанагория»), РФ – Рислинг (ОАО АПФ «Фанагория»), Мук – Мускат (ЗАО АФ «Кавказ»), КК – Каберне Совиньон (ЗАО АФ «Кавказ»), Мек – (ЗАО АФ «Кавказ»), C – концентрация металла в образце винограда (мг/дм³).

На основе полученных функций классификаций исследуемых образцов винограда была построена диаграмма рассеяния канонических значений (рис. 2). Следует обратить внимание на тот факт, что виноград одного сорта (Каберне Совиньон), выращенный в различных агроклиматических условиях, может быть дифференцирован в зависимости от региона возделывания.

Несмотря на значительную разницу концентраций некоторых элементов в почвах, отобранных на территории двух производителей (ОАО АПФ «Фанагория» и ЗАО АФ «Кавказ»), в образцах вино-

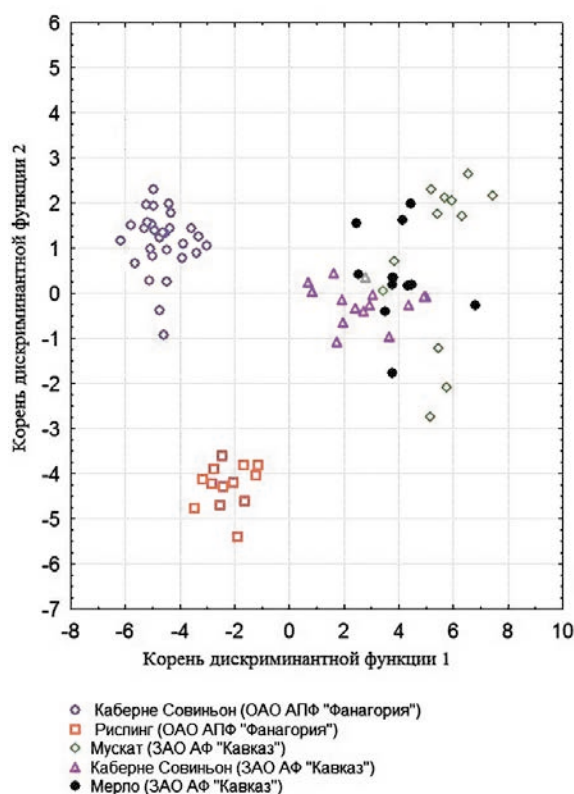


Рис. 2. Диаграмма рассеяния канонических корней для винограда

Fig. 2. The dispersion diagram of the canonical roots for grapes

града наблюдаются достаточно близкие друг к другу их содержания. Для К получена другая картина распределения: при более высокой концентрации элемента в почве виноградников ЗАО АФ «Кавказ» характерны более высокие значения в выращенном на ней винограде.

Для изучения корреляции между различными данными на многомерном уровне нами применялся канонический анализ. Были выбраны две группы переменных: первая включает переменные дискриминантного анализа для подвижных форм элементов почв (Ba, K, Sr, Zn, Ca, Mg), вторая – для винограда (Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb, Sr). Проведенный канонический анализ показывает наличие значимой корреляции ($R = 0.95$; $p < 0.001$) между многоэлементными составами системы «почва – виноград», т. е. содержание металлов в винограде в достаточно большой степени обусловлено их поступлением из почв. Калий является одной из наиболее значимых переменных, коррелирующей между группами данных с коэффициентом корреляции 0.82, для Mg наблюдается умеренная корреляция (коэффициент корреляции 0.27). Несмотря на то, что Ba и Sr являются значимыми переменными для дискриминации почв и винограда, между исследуемыми объектами по их содержанию не наблюдается корреляции.

Проведенные исследования показали, что существует взаимосвязь между элементным со-

ставом почв и винограда. Виноград одного сорта, выращенный на разных территориях, заметно отличается по содержанию некоторых элементов, следовательно, будет отличаться и изготовленная из него продукция, что может быть использовано для установления ее региональной принадлежности.

В качестве элементов-маркеров для определения региональной принадлежности и сорта возделываемого винограда при идентификации подвижных форм почв, были выявлены Ba, K, Sr, Zn, Ca и Mg, для винограда – Ba, Cu, K, Mg, Mn, Rb и Sr.

Благодарности

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 4.873.2014/K от 18.07.2014 г.) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (project no. 4.873.2014/K from 18.07.2014) with the use of the scientific equipment of the TsKP Ekologo-analiticheskii Tsentr (Environmental Analysis Center).

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 32030-2013 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. М., 2013. 8 с.
- ГОСТ Р 55242-2012. Вина защищенных географических указаний и вина защищенных наименований места происхождения. Общие технические условия. М., 2013. 12 с.
- Виноградные вина, проблемы оценки их качества и региональной принадлежности / Ю.Ф. Якуба [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 1-29.
- Almeida C. M. R., Vasconcelos M. T. S. D. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 4788-4798.
- Differential absorption of metals from soil to diverse vine varieties from the Valley of Tulum (Argentina): consequences to evaluate wine provenance / M.P. Fabani [et al.] // Food Chemistry. 2009. V. 57. P. 7409-7416.
- Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines / M.P. Fabani [et al.] // Food Chemistry. 2010. V. 119. P. 372-379.
- Differentiation of Czech wines using multielement composition – a comparison with vineyard soil / P. Kment [et al.] // Food Chemistry. 2005. V. 91. P. 157-165.
- Мержаниан А.С. Виноградарство. М.: Пищепромиздат, 1951. 523 с.
- РД 52.18.289-90 Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. Краснодар, 1991. 20 с.
- The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms / H.P. Bais [et al.] // Annu. Rev. Plant Biol. 2006. V. 57. P. 233-266.
- Nye P.H. Changes of pH across the rhizosphere induced by roots // Plant and Soil. 1981. V. 61. P. 7-26.

- Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J.F. A Review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials // Water Air Soil Pollut. 2008. V. 189. P. 291-333.
- Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake / V.H. Kennedy [et al.] // Analyst. 1997. V. 122. P. 89-100.
- Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment // Talanta. 1998. V. 46. P. 449-455.
- Идентификация вин по региональной принадлежности на основе мультиэлементного анализа методом АЭС-ИСП / А.А. Каунова [и др.] // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 9. С. 917-922.
- Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Н.: Наука. Сиб. отд., 1991. 151 с.
- ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М., 2010. 12 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: пер. с англ. М.: Химия, 1984. 432 с.
- Географические зоны производства вин и национальных коньяков (бренди) высокого качества на юге России / Е.А. Егоров [и др.]. Краснодар: ГНУ СКЗНИИСиВ; Просвещение-Юр, 2013. 155 с.

REFERENCES

- GOST 32030-2013. *Vina stolovye i vinomaterialy stolovye. Obshchie tekhnicheskie usloviia* [State Standard 32030-2013. Table wines and wine materials. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 8 p. (in Russian).
- GOST R 55242-2012. *Vina zashchishchennykh geograficheskikh ukazanii i vina zashchishchennykh naimenovanii mesta proiskhozhdeniia. Obshchie tekhnicheskie usloviia* [State Standard 55242-2012. Wines from protected geographical indications and wines with a protected place of origin. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 12 p. (in Russian).
- Yakuba Yu.F., Kaunova A.A., Temerdashev Z.A., Titarenko V.O., Halafjan A.A. [Grape wines, problems of their quality and regional origin evaluation]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 18, no. 4. pp. 1-29.
- Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D. Multielement Composition of Wines and Their Precursors Including Provenance Soil and Their Potentialities As Fingerprints of Wine Origin. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, pp. 4788-4798. doi: 10.1021/jf034145b.
- Fabani M.P., Toro M.E., Vázquez F., Diaz M.P., Wunderlin D.A. Differential Absorption of Metals from Soil to Diverse Vine Varieties from the Valley of Tulum (Argentina): Consequences to Evaluate Wine Provenance. *Food Chemistry*, 2009, vol. 57, pp. 7409-7416. doi: 10.1021/jf901572k.
- Fabani M.P., Arrúa R.C., Vázquez F., Diaz M.P., Baroni M.V., Wunderlin D.A. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chemistry*, 2010, vol. 119, pp. 372-379. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.05.085.
- Kment P., Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Rohlová L., Differentiation of Czech wines using multielement composition – a comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 2005, vol. 91, pp. 157-165. doi: 10.1016/j.foodchem.2004.06.010.

8. Merzhanian A.S. *Vinogradarstvo* [Viticulture]. Moscow: Pishchepromizdat Publ., 1951. 523 p. (in Russian).
9. RD 52.18.289-90 *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi doli podvizhnykh form metallov (medi, svintsa, tsinka, nikelia, kadmii, kobal'ta, khroma, margantsa) v probakh pochvy atomno-absorbtsionnym analizom* [RD 52.18.289-90 Method for determination of the mobile forms of metals (copper, lead, zinc, nickel, cadmium, cobalt, chromium, manganese) in soil samples using atomic absorption analysis.]. Krasnodar, Severnyi Kavkaz Publ., 1991. 20 p. (in Russian).
10. Bais H.P., Weir T.L., Perry L.G., Gilroy S., Vivanco J.M. The Role of Root Exudates in Rhizosphere Interactions with Plants and Other Organisms. *Annu. Rev. Plant Biol.* 2006, vol. 57, pp. 233-266. doi: 10.1146/annurev.arplant.57.032905.105159.
11. Nye P.H. Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant and Soil.* 1981, vol. 61, pp. 7-26. doi: 10.1007/BF02277359.
12. Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J. F. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry for Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Pollut.* 2008, vol. 189, pp. 291-333. doi: 10.1007/s11270-007-9564-0.
13. Kennedy V. H., Sanchez A.L., Oughton D.H., Rowland A.P. Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability from Soils for Root Uptake. *Analyst.* 1997, vol. 122, pp. 89-100. doi: 10.1039/A704133K.
14. Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta.* 1998, vol. 46, pp. 449-455. doi: 10.1016/S0039-9140(97)00406-2.
15. Kaunova A.A., Petrov V.I., Tsiupko T.G., Temerdashev Z.A., Perekotii V.V., Luk'inov A.A. Identification of wine provenance by ICP-AES multielement analysis *Journal of Analytical Chemistry.* 2013, vol. 68, no 9, pp. 917-922. doi: 10.7868/S0044450213090065 (in Russian).
16. Il'in V.B. *Tiazhelye metally v sisteme pochva-rastenie* [Heavy metals in the soil-plant system]. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd Publ., 1991. 151 p. (in Russian).
17. GOST 26929-94. *Syr'e i produkty pishchevye. Podgotovka prob. Mineralizatsiia dlia opredeleniia sodержaniia toksichnykh elementov* [State Standard 26929-94. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization for determination of the content of toxic elements]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 12 p. (in Russian).
18. Bok R. *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry.* Weinheim/Bergstr, Verlag Chemie GmbH, 1972 (Russ. ed.: Bok R. *Metody razlozheniia v analiticheskoi khimii.* Moscow, Khimia Publ., 1984. 432 p.)
19. Egorov E.A., Guguchkina T.I., Adzhiev A.M., Oseledtseva I.V. *Geograficheskie zony proizvodstva vin i natsional'nykh kon'iakov (brendi) vysokogo kachestva na iuge Rossii* [Geographical areas and national wine production of cognac (brandy) High quality in southern Russia]. Krasnodar: GNU SKZNIISiV; Prosveshchenie-lug, 2013. 155 p. (in Russian).